

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088026

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C09C 1/64

(21)Application number : 09-229666

(71)Applicant : ECKART WERKE STANDARD BRONZEPULVER WERKE  
CARL ECKART GMBH & CO

(22)Date of filing : 26.08.1997

(72)Inventor : KAUPP GUENTER  
OSTERTAG WERNER DIPL CHEM DR  
SOMMER GUENTER

(30)Priority

Priority number : 96 19635085 Priority date : 30.08.1996 Priority country : DE

(54) ALUMINUM-BASED METALLIC PIGMENT, PREPARATION THEREOF, USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aluminum-based metallic pigment which is improved in corrosion resistance and is stable in aggressive acids, alkalis, and solvent bases by covering the surface of a crushed metallic film formed by physical vapor deposition, with a passivated protective layer.

SOLUTION: The whole metal surface of a metallic pigment particle exposed after crushing of a metallic film, prep'd. by physical vapor deposition, particularly the surface exposed by the crushing, is covered with a passivated protective layer to prepare an aluminum-based metallic pigment. According to the above constitution, the corrosion resistance of a pigment prep'd. by physical deposition and the subsequent crushing of the film can be improved, and the resultant pigment is substantially stable in an aggressive aq. (particularly an acid or an alkali) or solvent base. Further, newly crushed sites created by crushing the film and, in the case of an optically variable multi-layer pigment, particularly crushed sites of the central highly reflective aluminum layer, can be passivated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88026

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 C 1/64

識別記号

F I

C 0 9 C 1/64

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-229666

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月26日

(31) 優先権主張番号 1 9 6 3 5 0 8 5 . 9

(32) 優先日 1996年8月30日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(74) 代理人 弁理士 山田 恒光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウムベースの金属顔料、その製造方法及び使用方法

(57) 【要約】

【課題】 物理蒸着とその後のフィルム破碎により製造される顔料の腐食特性を改良することと、侵略的な水性（特に酸又はアルカリ）又は溶媒ベース剤中においても本質的に安定なままである斯かる顔料を製造することと、これに関連して、更なる観点では、フィルム破碎作業で造られる新たな破碎箇所、光学的に可変の多層顔料においては特に中央の高反射性アルミニウム層の破碎箇所、を不動態化させることを目的とする。

【解決手段】 物理蒸着により造られる金属フィルムの破碎作業後に金属表面が晒される、物理蒸着で造られるアルミニウムベースの金属顔料、特にその破碎表面を不動態化保護層で覆うようにすることにより、これらの金属顔料の腐食に対する安定性を得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 物理蒸着により製造される金属フィルムの破砕段階後に晒される金属顔料粒子の全金属表面、特に破砕表面を、不動態化保護層により覆うことを特徴とする、物理蒸着により製造されるアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 2】 可変色効果を生み出すため M' TMTM' 型の多層構造物を有し（但し、M' は半透明のアルミニウム金属層又はアルミニウムベースの金属層、T は透明な低屈折性絶縁体、そして M は高反射性の不透明アルミニウム層又はアルミニウムベースの層である）、不動態化保護層が補足的に層 M' に加えられる金属顔料において、保護層が顔料粒子の破砕表面にも延びていることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 3】 不動態化保護層を、カルボン酸、ホスホン酸、燐酸、及び炭素原子 8～20 を有するそれらの誘導体又はそれらの塩様化合物からなる群の物質とする、請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 4】 不動態化保護層が、B、Al、Sn、Ti、V、Cr、Mo、Zn 及び Ce からなる群の少なくとも 1 つの金属酸化物層及び／又は金属水酸化物層からなる、請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 5】 不動態化保護層が、有機修飾された珪酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、又はジルコン酸アルミニウムからなる、請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 6】 不動態化保護層がアクリル酸塩及び／又はメタクリル酸塩をベースにした有機重合体である、請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 7】 金属層が腐食に対して安定なアルミニウム合金からなる、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 8】 アルミニウム合金がクロム含有のアルミニウム合金である、請求項 7 に記載のアルミニウムベースの金属顔料。

【請求項 9】 破砕作業で得られた顔料を、カルボン酸、ホスホン酸、燐酸、燐モリブデン酸、アルコール、アミン、アミド、及びそれらの誘導体からなる群のうちの 1 つ又は複数の物質で処理することを特徴とする、物理蒸着及び造られた金属フィルムのその後の破砕により造られる、腐食に対して安定なアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

【請求項 10】 顔料を、前記物質の、炭素原子 8～20 を有する誘導体で処理する、請求項 9 に記載のアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

【請求項 11】 顔料を前記物質又はその誘導体の塩様化合物の溶液中で処理する、請求項 9 又は 10 に記載の

2

アルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

【請求項 12】 破砕作業により得られた顔料の自由金属表面に、B、Al、Sn、Ti、V、Cr、Mo、Zn 及び Ce からなる群からの塩又は金属酸エステルの加水分解により金属酸化物及び／又は金属水酸化物層を不動態化保護層として沈澱させることを特徴とする、物理蒸着と、造られた金属フィルムのその後の破砕により製造される、腐食に対して安定なアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

10 【請求項 13】 適宜の有機溶液から又は適宜に修飾された金属酸エステルの加水分解により、有機修飾された珪酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩又はジルコン酸アルミニウムの層を不動態化保護層として、破砕作業により得られた顔料の自由金属表面に加えることを特徴とする、物理蒸着と、造られた金属フィルムのその後の破砕により製造される、腐食に対して安定なアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

20 【請求項 14】 溶液中での基の重合により、アクリル酸塩及び／又はメタクリル酸塩をベースにした有機重合体層を不動態化保護層として、破砕作業により得られた顔料の自由金属表面に加えることを特徴とする、物理蒸着と、造られた金属フィルムのその後の破砕により製造される、腐食に対して安定なアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

【請求項 15】 不動態化保護層を顔料粒子自由金属表面へ加える作業を、物理蒸着で造られる金属フィルムの破砕作業中に行う、請求項 9 乃至 14 のいずれかに記載のアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

30 【請求項 16】 不動態化保護層を形成する物質又はその成分が、物理蒸着によるアルミニウム顔料製造において剥離層を形成すること、及び、金属フィルム破砕作業中に剥離層が外され、金属粒子の自由金属表面に適宜の保護層成分を反応させて反応生成物を保護層として加える、請求項 9 乃至 15 のいずれかに記載のアルミニウムベースの金属顔料の製造方法。

【請求項 17】 塗料及びラッカー、印刷インク及びプラスチック材料において、請求項 1 乃至 8 のいずれかによるアルミニウムベースの金属顔料の使用方法、又は請求項 9 乃至 16 のいずれかによる方法を用いて製造されるアルミニウムベースの金属顔料の使用方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウムベースの金属顔料、その製造方法及び使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】担体上に単層又は多層のフィルムを物理蒸着 (physical vapor deposition: PVD) し、その後

50 に外し、そのフィルム又はフィルムパックの破砕を行うことにより製造される顔料は光学特性が特殊であるので

最近注目されるようになってきている。例えば、物理蒸着で製造され、METALURE（登録商標）の名で知られる単層アルミニウム顔料は、鏡面効果が傑出しているため印刷・塗料業界で重宝されており、又、鮮やかな干渉色を有して角度依存型の著しい色陰影変化を生み出す多層のいわゆる光学的可変顔料（optically variable pigments）が塗料、プラスチック材料やボンド印刷にますます使われるようになってきている。

【0003】上記したアルミニウム顔料の非常に高輝度な単層アルミニウムスケール又はフレークは、剥離層を備えた基質上での蒸着、その後のアルミニウムフィルムの外し、その機械的破碎により製造され、フィルム粒子の厚さは一般に100nm以下である。スケール又はフレーク表面は鏡面の滑らかさを持ち、最高度の完全性を持つ。しかし、フレーク又はスケール表面はホログラム様のエンボスも持っている（PCT特許公開公報第93/23481号）ので、含まれるエンボスにより斯かるフレークは可変色に見える。

【0004】光学的可変の多層顔料の基本構造は、中央に高反射性金属層Mがあり、その両側に透明の低屈折性層T、更には半透明の金属層M'が続く。M'TM型の多層構造を含むフィルムは旧来から公知である（Optical Acta第20巻、925～937頁（1973）及びアメリカ特許第3,858,977号参照）。フィルムに関し適用可能な光学的原理を具現化し、上記層シーケンスM'TMTM'を有する顔料が、アメリカ特許第3,438,796号に初めて開示された。装飾用塗料及びラッカーを用途として考えられたそのフレーク状顔料粒子は輝色を呈し、厚さが少なくとも60nmの高反射性中央アルミニウム層の両側に厚さが100～600nmのSiO<sub>2</sub>層が、更には厚さが5～40nmの半透明なアルミニウム層が続き、構成される。その上にSiO<sub>2</sub>保護層もある。この顔料の製造は、層を次々に蒸着し、できた多層フィルムを特殊効果顔料の粒子サイズに破碎することにより行われる。基質からフィルムを外しやすくするため、それは剥離層で覆われている。そのようにして製造された顔料の色はSiO<sub>2</sub>層の厚さに依存する。SiO<sub>2</sub>層の厚さを選択することによりスペクトルの各色陰影を明細に設定できる。高品位の干渉色も可能である。

【0005】同様の構造を含み、同様の製造工程を有する顔料が、アメリカ特許第5,135,812号及びヨーロッパ特許出願公開第227,423号に開示されている。これらの顔料は多層構造物を有し、中央不透明層の両側に高反射性金属層（一般にアルミニウム層）が、更にはその外側に、MgF<sub>2</sub>又はSiO<sub>2</sub>から成る透明層（屈折率n<1.65）そして半透明又は半不透明の金属層が続く。用途は、偽造しにくい銀行券の印刷インクである。顔料は、真空中で物理蒸着し、次いで、一般には超音波破碎機において多層フィルムを顔料粒子サイズ

に破碎することにより製造される。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記した特許に開示されているいずれの顔料も、金属表面が晒されているため腐食しやすいという欠点を持っている。アメリカ特許第3,438,796号の方法のような多層構造で蒸着により製造されるフィルムから造られる顔料は、蒸着段階で既に保護層が造られるので、確かに顔料粒子表面の大半を不動態化できる。しかし、多層フィルムの破碎作業により新たな破碎箇所が生じ、それらは手順が後のため保護されていないので非常に腐食しやすい。特に、湿気、酸又は塩基がある場合、新たな破碎箇所に腐食が生じ、必然的に、顔料スケール又はフレークの光沢や彩色に欠陥が生じてしまう。それが用途によっては重大な問題を起す。アメリカ特許第5,498,781号は、水性被覆系の光学的可変顔料を不動態化する初期の試みを記述している。販売しやすい光学的可変顔料粉末を、その後、110℃に加熱したアルコール水溶液中でR<sub>3</sub>Si-A-X型のシラン化合物、明細には(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>により表面被覆し、それからアルコール水溶液中で重合体含有官能基のイソシアン酸塩と反応させる。

【0007】その結果、自動車の装飾的表面被覆に使われる仕上げラッカー又は塗料が造られる。この様に、アメリカ特許第5,498,781号に記述の不動態化作業は単一の用途に限られ、不動態化された顔料を多様な様々な用途に用いることのできる許容性がない。その不動態化工程には、仕上げ顔料粉末の処理開始の時点で既に光学的可変顔料の破碎端に腐食が始まっているという更なる欠点がある。

【0008】従って、本発明の目的は、物理蒸着とその後のフィルム破碎により製造される顔料の腐食特性を改良することと、侵略的な水性（特に酸又はアルカリ）又は溶媒ベース剤中においても本質的に安定なままである斯かる顔料を製造することである。これに関連して、更なる観点では、本発明は、フィルム破碎作業で造られる新たな破碎箇所、光学的に可変の多層顔料においては特に中央の高反射性アルミニウム層の破碎箇所、を不動態化させることを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】その目的は、請求項1で請求された顔料、及び方法の独立請求項のうちの少なくとも1つで請求された処理により達成される。

【0010】本発明によれば、全ての露出金属表面が、バリヤ機能を有する非常に堅固に付された不動態化層で覆われる。それに関して、本発明の方法によれば不動態化層がフィルム破碎段階で造られる、即ち、新たな破碎端が生じる際にその箇所形成されるのが好ましい。化学的に加えられる不動態化保護層は、顔料粒子の大表面が保護されていない限りにおいて保護層が顔料粒子の大

表面に沈澱されるが、特に破碎表面をも被覆する、という性質を持たねばならない。多数の化合物及び作業手順がその目的のために使用できる。

【0011】例えば、不動態化保護層は、長鎖のカルボン酸、ホスホン酸、燐酸、アルコール、アミン、アミド及び炭素原子8〜20を有するそれらの誘導体及びそれらの塩様化合物からなる群の物質とすることができる。これらの物質は、適宜の溶液で又は直接処理により顔料粒子に加えられる。

【0012】しかしながら、保護層は、B、Al、S、Ti、V、Cr、Mo、Zn及びCeからなる群の少なくとも1つの金属酸化物層及び／又は金属水酸化物層からなってもよい。その層は、適宜の塩又は金属酸エステルの制御した加水分解により沈澱される。

【0013】保護層は、有機修飾された珪酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩又はジルコン酸アルミニウムからなることもでき、適宜の有機溶液で又は適宜に修飾された金属酸エステルの加水分解により加えることができる。

【0014】保護層の別の可能性としては、アクリル酸塩及び／又はメタクリル酸塩をベースとした有機重合体層があり、それが溶液中での基の重合により加えられる。その保護層は、実際のフィルム破碎作業中に顔料に又は特殊形状で加えることができる。

【0015】上記した物質の組み合わせにより提供される保護層も可能である。

【0016】試験により、純アルミニウムの代わりに、耐腐食性の高いアルミニウム合金を用いるのが好ましいことも判明した。耐海水性のアルミニウム合金「Hydronalium」（7重量%のマグネシウムと少量の珪素とを含有）とクロム含有のアルミニウム合金が特に強調されるべきである。

【0017】作業は、多層顔料の製造で公知の仕方で行われる。ロールコータ（巻き取り、巻き戻しができる内側に配した箔ロールを有する真空コーティング装置）において、最初に剥離層を備えた箔が物理蒸着により、半透明のアルミニウム層（厚さ5〜40nm）、次には透明のSiO<sub>2</sub>層（厚さ100〜600nm）、次には不透明のアルミニウム層（厚さ60nmを越える）、再び透明のSiO<sub>2</sub>層（厚さ100〜600nm）、そして最後に半透明のアルミニウム層（厚さ5〜40nm）を次々に被覆される。純アルミニウムの代わりにアルミニウムベースの合金を中央アルミニウム層及び／又は2つの半透明アルミニウム層に使うこともできる。アルミニウム又はアルミニウムベースの金属の蒸着は、抵抗加熱されるボート（resistance-heated boat）により又はスパッタリング（sputtering）で電気的に行われる。光学的可変顔料にはスパッタリングが好ましい。スパッタリングはSiO<sub>2</sub>層又はSiO<sub>2</sub>を含む層の蒸着にも好ましい方法である。SiO<sub>2</sub>をクリオライト（cryolite）と混合するのが有益であることが判明した。何故なら、S

iO<sub>2</sub>/クリオライトの層の方が純粋なSiO<sub>2</sub>層よりもはるかに速く形成されるし、クリオライトはSiO<sub>2</sub>とほぼ同じ反射係数を有するからである。

【0018】多層フィルムから顔料を製造するには、まず最初に剥離層を溶媒で溶解し、多層フィルムを基質から剥がし、それで造られたフィルム片をできれば洗浄・濾取してから破碎する。フィルム片を顔料サイズに破碎する作業は超音波で又は高速攪拌器により液体媒体中で又はそれを乾燥させてから篩ホイールを有する空気噴射破碎機で行う。粒子サイズが5〜60μm、好ましくは12〜36μm、である顔料の自由金属表面を、顔料破碎作業を液体溶媒中で行うか又は乾燥中に行うかに応じて破碎作業中又はその後に、本発明による上記した方法のいずれかにより不動態化保護層で被覆する。

【0019】不動態化作業を破碎作業中に行う場合、例えばカルボン酸、燐酸又は燐酸エステル又はクロム酸を破碎処理中でフィルム片のある液体媒体に加える。それに関して、媒体は各々加えられる不動態化剤に対して少なくともある程度の溶解特性を有していなければならない。細分した形での金属酸化物、重合体、高脂肪酸又は燐酸エステル等を加えることによる乾燥粉末の不動態化も可能であるし、気相での不動態化も例えばフィルム片を空気噴射破碎機で破碎する手段で可能ではあるが、より好ましくはない。好ましいやり方は、テトラヒドロフラン、酢酸プロピル又はトルエン等、水性、アルコール、ケトン型、アルカン型、エーテル型等の有機溶液又はそれらの混合物中でカルボン酸、ホスホン酸、燐酸、燐モリブデン酸又は燐酸エステル、クロム酸又は複数の不動態化剤の混合物を用いることを含む。カルボン酸に関しては、ステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸等の高級脂肪酸又はステアリン酸ナトリウム又はステアリン酸亜鉛等の塩等が特に好適である。ジカルボン酸又はその塩も使用できる。

【0020】燐酸は一塩基又は多塩基酸の形で使用できる。可能な燐酸エステルとしては、高級脂肪酸をベースにしたものが特に好ましい。クロム酸（CrO<sub>3</sub>）は望ましくは20%水溶液の形で加えられる。

【0021】液体媒体内の不動態化剤の濃度は常態で5〜30重量%に選択される。液体不動態化剤の例外的な場合には、例えばオレイン酸を用いる場合等、100%濃度での作業も可能である。液体媒体それ自体の中での不動態化処理は、好ましくは1〜5時間行われる。その間、顔料を含む懸濁液を注意深く攪拌する。処理後、顔料を濾取し、場合によっては洗浄・乾燥する。洗浄作業の必要性が生じるのはCrO<sub>3</sub>処理に関してのみである。あらゆる経験からすると、顔料が3〜4週間もつばら貯蔵される「過熱相」により不動態化の質が増加する。分析によれば、粒子サイズに応じ不動態化剤の0〜30重量%が顔料表面に堅固に「付く」ことが判明している。

【0022】本発明による腐食に対して安定な単層及び多層顔料は材料彩色用、特にラッカー、ワニス、塗料、プラスチック材料、印刷及びセラミックの分野での裝飾被覆の着色、に用いられる。

【0023】ドイツ特許公開公報第4030727号に記述されている水中沸騰試験は、不動態化の有効性、即ち、顔料の水抵抗の早急なチェック等に役立つ。その方法で、試験すべき金属又は多層フィルム顔料1.5gをブチルグリコール10g中にペースト状に予め分散させ、次いで、気密に閉じることが可能な装置中に水150gと共に導入する。混合物を沸騰が起きるまで加熱し、水素400mlが発生するまでの所要時間を記録する。安定化していない顔料が数分以内に反応するのに対し、本発明により製造される顔料は水素400mlが発生するまで少なくとも15時間の沸騰時間を要する。

#### 【0024】

【実施例】以下の実施例は本発明を更に記述するものであり、上記試験を用いて、本発明の顔料により達成される不動態化と耐腐食性を示す。

【0025】（実施例：顔料製造の出発品としての、金属を含む粒子の製造）

A. ロールコートにおいて、アクリル樹脂ベースの剥離層で被覆されたポリエステル箔に、90nm厚のアルミニウム層を溶融アルミニウムの蒸着で加える。アルミニウム層をロールコートから除去し、アセトンにより剥離層を溶解させることによって剥がす。層片をデカンターで取り、ホワイトスピリット（300%残留溶媒）で洗浄する。

B. ロールコートにおいて、アクリル樹脂ベースの剥離層で被覆されたポリエステル箔にスパッタリングにより以下の層を一つずつ次々に加える。

1. (M') 10nm厚の半透明アルミニウム層
2. (T) 500nm厚の透明SiO<sub>2</sub>層
3. (M) 60nm厚の不透明アルミニウム層
4. (T) 500nm厚の透明SiO<sub>2</sub>層
5. (M') 10nm厚の半透明アルミニウム層

その結果、明るい緑色／赤色フロップ (flop) を有する多層フィルムが得られる。多層フィルムをロールコートから除去し、基質を溶媒（THF／水／エタノール＝1:1:1又はアセトン）で基質から剥がし、フィルム片を濾取する。

C. 上記Aと同手順であるが、層1.の(M')と層3.の(M)と層5.の(M')を純アルミニウムではなくアルミニウム／クロム合金（95重量%のAlと5重量%のCr）とする。

D. 上記Aと同手順であるが、層1.の(M')と層3.の(M)と層5.の(M')を純アルミニウムではなくヒドロナリウム合金（92.9重量%のAl、7重量%のMgと0.1重量%のSi）とする。

【0026】フィルム片の不動態化

【0027】（実施例1：単層顔料の被覆）溶媒とアルミニウムフィルム片とを含む実施例Aによるスラリーを、クロム酸（CrO<sub>3</sub>）含有水溶液（12重量%のCrO<sub>3</sub>と88重量%の水）に導入する。更に、その懸濁液を超音波破碎機において30℃で60分間処理する。次いで、顔料をデカンターで取って、複数回イソプロパノールで洗浄し、最後に、販売しやすいイソプロパノール含有ペーストという明確な形にする。

【0028】（実施例2：オレイン酸溶液での被覆）Bで造られた多層フィルム片を溶媒ミスト状態でオレイン酸（C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH）含有アルコール溶液（30重量%のオレイン酸、70重量%のエタノール）に導入し、市販の超音波破碎機内において約1時間にわたって処理して、粒子サイズを3～60μmとする。粒子を注意深く更に4時間にわたって攪拌してから、冷却を行い、濾過し、95重量%のエタノールと5重量%のオレイン酸からなる溶液で洗浄し、50℃の真空乾燥室内で乾燥させる。次いで、粉末を雰囲気温度で4週間貯蔵する。そのようにして不動態化された顔料粉末は4重量%の炭素を含む。

【0029】（実施例3：燐酸塩溶液による被覆）Bで造られた多層フィルム片を溶媒ミスト状態で、燐酸トリエチル（(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）含有のアルコール溶液（20重量%の燐酸トリエチル、77重量%のエタノール及び3重量%の水）に導入し、超音波破碎機において約1時間にわたって処理して、粒子サイズを3～60μmとする。粒子を注意深く更に3時間、50℃で攪拌してから、冷却を行い、50℃の真空乾燥室内で乾燥させる。次いで、粉末を雰囲気温度で4週間貯蔵する。そのようにして不動態化された顔料粉末は0.4重量%の燐を含む。

【0030】（実施例4：クロム酸塩溶液による被覆）Bで造られた多層フィルム片を溶媒ミスト状態で、クロム酸（CrO<sub>3</sub>）含有の水溶液（10重量%のCrO<sub>3</sub>と90重量%の水）に導入する。次いで、フィルム片を超音波破碎機において約1時間にわたり処理して粒子サイズを3～60μmとする。その後、その懸濁液を注意深く40℃で2時間にわたり攪拌し、更に顔料を濾取し、水で洗浄する。60℃の真空乾燥室内で乾燥を行ってから、粉末を2週間貯蔵する。顔料は1.4重量%のクロムを含む。

【0031】（実施例5：ステアリン酸亜鉛溶液による被覆）Cで造られた多層フィルム材料を50℃の真空乾燥室内で乾燥させ、次いで、水／キシレンを含むステアリン酸亜鉛溶液（10重量%のステアリン酸亜鉛、5重量%の水、85重量%のキシレン）に導入し、超音波破碎機内で5～50μmの粒子サイズとする。この後、その懸濁液を注意深く攪拌しながら2時間80℃に加熱する。次いで、顔料を濾取し、50℃の真空乾燥室内で乾燥させ、4週間貯蔵する。

【0032】（実施例6：クロム酸塩溶液による被覆）  
Dで造られた多層フィルムを溶媒ミスト状態で、クロム酸（ $\text{CrO}_3$ ）含有の溶液（15重量%の $\text{CrO}_3$ と85重量%の水）に導入し、超音波破碎機内で5～60 $\mu\text{m}$ の粒子サイズにする。この後、その懸濁液を40℃で2時間攪拌する。次いで、顔料を濾取し、60℃の水で洗浄し、50℃の真空乾燥室内で乾燥させ、4週間貯蔵する。

【0033】（実施例7：溶液における重合体被覆）物理蒸着で製造された、平均粒子サイズ18 $\mu\text{m}$ の単層顔料粒子125gをホワイトスピリット1300g中に分散させ、120℃に加熱する。最初に、ホワイトスピリット20g中7.6gの3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを加え、更にホワイトスピリット20g中0.3gの燐酸ビニル、0.3gの水及び5.0gのブタン-2-オールを加え、120℃で1時間攪拌する。この後、ホワイトスピリット20g中12gのトリメチロールプロパントリメタクリレートを加え、更に30分以内に、ホワイトスピリット10g中0.4gの2,2-アゾビス（2-メチルプロパンニトリル）のスラリーを加える。120℃で5時間攪拌を行い、反応混合物を放置して冷却させ、被覆された顔料を吸込フィルタで分離する。真空乾燥室内で、得られた濾過ケーキから溶媒を除去する。沸騰試験において、顔料は22時間で100mlの水素を発生するのみであった。

【0034】（実施例8：溶液中での重合体被覆）実施例7のやり方を用い、燐酸ビニル0.3gの代わりに各々2-カルボキシエタン燐酸0.2gとアミノエタン燐酸0.2gを用いて腐食に対して安定な顔料を製造する。沸騰試験では、そのようにして製造された顔料は20時間で水素を各々120mlと125ml発生した。

【0035】（実施例9：化学蒸着を用いた燐酸塩による被覆）平均粒子径20 $\mu\text{m}$ の単層顔料粒子100gを、流動化ガスとして全部で800リットル/時の窒素を導入することにより流動床反応器内で流動化させ、200℃に加熱する。200リットル/時の流動化ガスを、70℃に加熱された吸収バルブに通し、 $\text{POCl}_3$  20mlを荷する。50℃に加熱されて水を注入された第2の吸収バルブ内で、更に200リットル/時の窒素に水蒸気を荷し、反応器に移す。流動化ガスの残りをフリット（frit）底部による反応器下部開口を介し直接に吹込む。全 $\text{POCl}_3$ 量が約2時間で消費された。分析の結果、不動態化された顔料が0.82重量%の燐を含むことが判明した。沸騰試験では顔料が22時間で水素90mlを発生させた。

【0036】（実施例10：化学蒸着を用いた燐酸塩による被覆）実施例9と同様にして、但し、燐酸トリメチル24mlを用い、吸収バルブ温度を20℃、反応時間を3時間として手順を行った。仕上げられた顔料は2.8重量%の燐を含む。沸騰試験では、顔料が24時間で

水素60mlを発生させた。

【0037】（実施例11：化学蒸着を用いたバナジウム塩による被覆）実施例9と同様にして、但し、28mlの $\text{VOCl}_3$ を用い、吸収バルブ温度を20℃、反応時間を5時間として手順を行った。そのようにして被覆された顔料は13重量%のバナジウムを含み、沸騰試験において22時間で水素360mlが形成される。

【0038】（実施例12：溶液中のモリブデン酸による被覆）平均粒子径15 $\mu\text{m}$ の顔料粒子200gをプロピレングリコールモノメチルエーテル2000ml中に分散させ、15～20℃、pH9で、脱塩水400g中20gのパラモリブデン酸アンモニウム（ $\text{NH}_4$ ） $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に滴下で混合させる。1時間の反応時間後、反応生成物を吸込フィルタにより分離し、脱塩水で複数回洗浄することによりアンモニウム塩と未反応モリブデン酸塩を除去する。そのようにして被覆された顔料は5.2重量%のモリブデンを含み、沸騰試験において24時間で水素85mlを発生させる。

【0039】（実施例13：珪酸セリウム溶液での被覆）平均粒子径12 $\mu\text{m}$ の顔料粉末100gをプロピレングリコールモノブチルエーテル600ml中に分散させ、珪酸セリウム50gの水溶液と共に15時間雰囲気温度で攪拌する。次いで、顔料を吸込フィルタで分離する。得られた顔料粉末は14.0重量%のセリウムを含み、沸騰試験では22時間で水素150mlを形成する。

【0040】（実施例14：有機燐酸エステル（ $\text{RO}$ ） $_2\text{PHO}$ による被覆）顔料粉末100gをホワイトスピリット1000g中に分散させ、ホワイトスピリット100g中8gの燐酸ジオクチルと雰囲気温度で混合させ、24時間徹底的に攪拌する。次いで、顔料を吸込フィルタにより分離し、90℃の真空乾燥室内で乾燥させる。そのようにして被覆された顔料は0.76重量%の燐を含み、沸騰試験では20時間で水素90mlを発生させる。

【0041】（実施例15：溶液中の修飾チタン酸塩による被覆）顔料粉末100gを酢酸エチル800g中に一様に分散させ、酢酸エチル100g中20gのイソプロピルトリ（ジオクチル）ピロフォスフェートチタネート（ケンリヒ（Kenrich）社のKR 38s）の溶液と混合させ、24時間雰囲気温度で徹底的に攪拌する。次いで、顔料を溶媒から分離し、50℃の真空乾燥室内で乾燥させる。そのようにして被覆された顔料は0.5重量%のチタンと2.2重量%の燐を含み、沸騰試験では24時間で水素70mlを発生させる。

【0042】

【発明の効果】以上、説明したように本発明のアルミニウムベースの金属顔料、その製造方法及び使用方法によれば、物理蒸着とその後のフィルム破碎により製造される顔料の腐食特性を改良することができ、侵略的な水性

(特に酸又はアルカリ)又は溶媒ベース剤中においても本質的に安定なままである斯かる顔料を製造することができ、更に、フィルム破砕作業で造られる新たな破砕箇

所、光学的に可変の多層顔料においては特に中央の高反射性アルミニウム層の破砕箇所、を不動態化させることができるという優れた効果を奏し得る。

フロントページの続き

(71)出願人 591070509

エックアルト-ヴェルケ シュタンダルト  
 ブロンツェプルファー-ヴェルケ カール  
 エックアルト ゲゼルシャフト ミット  
 ベシュレンクテル ハフツング ウント  
 コムパニー  
 ECKART-WERKE STANDAR  
 RD BRONZEPULVER-WER  
 KE CARL ECKART GESE  
 LLSCHAFT MIT BESCHR  
 ANKTER HAFTUNG & CO  
 MPAGNIE  
 ドイツ連邦共和国 デーエー-90763 フ  
 ェールト カイザーシュトラッセ 30

(72)発明者 ギュンター カウプ

ドイツ連邦共和国 デーエー-91284 ノ  
 イハウス アム スタインベルク 17アー

(72)発明者 ヴェルナー オステルターク

ドイツ連邦共和国 デーエー-67269 グ  
 リューンシュタト オーバラー ベルゲル  
 ヴェーク 2

(72)発明者 ギュンター ソマー

ドイツ連邦共和国 デーエー-91207 ラ  
 ウフ クニグンデンシュトラッセ 33